

# Enseignement des modèles de liaison chimique

## Teaching Chemical Bond Models

**Daniel SIMON**

Laboratoire de Chimie Théorique  
École Normale Supérieure de Lyon  
46, allée d'Italie  
69364 Lyon cedex 07, France.

### **Résumé**

*Nous examinons les divers modèles de liaison chimique en vigueur dans l'enseignement du second degré et du premier cycle universitaire français. Ils sont basés sur une représentation des densités électroniques associées aux liaisons, ainsi que sur des modèles moléculaires, et constituent des modèles descriptifs. En premier cycle universitaire et en classe préparatoire aux grandes écoles, la méthode de Hückel offre un modèle opérationnel avec lequel l'étudiant peut avoir une véritable activité de modélisation prédictive, dans le domaine des structures géométriques et électroniques des molécules conjuguées, ainsi que dans l'approche de la réactivité de ces molécules.*

**Mots clés :** *modélisation, liaison chimique, modèle moléculaire, méthode de Hückel, réactivité chimique.*

### **Abstract**

*Various chemical bond models, used in the secondary school and in the first year university are investigated. First, they are based on both a representation of the*

*bond electron density, and molecular models, and they form descriptive models. Then, in the first year university, the Hückel method provides an operational model, which the students can perform as a predictive modelisation, in the area of geometrical and electronic structures of conjugated molecules, as well as in the approach of the chemical reactivity of these molecules.*

**Key words :** *modelisation, chemical bond, molecular model, Hückel method, chemical reactivity.*

## **Resumen**

*Examinamos los distintos modelos de enlace químico vigentes en la enseñanza de segundo grado y primer ciclo universitario francés. Se basan en una representación de las densidades electrónicas asociadas a los enlaces, así como en modelos moleculares, y constituyen modelos descriptivos. En primer ciclo universitario y en "classe préparatoire aux grandes écoles" (sistema francés), el método de Huckel ofrece un modelo operativo con el cual el estudiante puede mantener una verdadera actividad de modelización predictiva, en el campo de las estructuras geométricas y electrónicas de las moléculas asociadas, así como en el acercamiento a la reactividad de dichas moléculas.*

**Palabras claves :** *Modelización, enlace químico, modelo molecular, método de Huckel, reactividad química.*

## **1. INTRODUCTION**

Comme le soulignent les programmes des classes du second degré (BOEN, 1992, 1995a), l'enseignement de la chimie au lycée a de nombreux objectifs. Parmi les objectifs de type pédagogique, retenons les suivants :

– raisonner : *«la chimie est par excellence le domaine du **raisonnement qualitatif** où il s'agit [...] de déceler, sous le phénomène complexe, les facteurs prédominants ...»* ;

– modéliser : *« [...] Toute la rigueur d'une discipline expérimentale est dans la bonne utilisation des modèles qu'elle utilise pour décrire une réalité souvent complexe ... »*

Ce sont ces deux points, alliant la nécessité de la modélisation et le raisonnement qualitatif, que nous souhaiterions développer ici, dans le domaine particulier de la modélisation des liaisons chimiques dans les molécules. Rappelons tout d'abord que, dans ce domaine, l'enseignant met à la disposition des élèves des outils qui entrent dans les catégories suivantes :

– des **représentations de la liaison chimique**, basées essentiellement sur des conventions de partage des électrons entre les atomes constituant la molécule ;

– des **modèles moléculaires**, qui sont des objets matériels, se présentant comme un « jeu de construction », et dont les techniques infographiques reproduisent souvent des images ;

– des **théories** utilisant les principes de la mécanique quantique, dans le cadre de modèles bien définis.

L'objet de cet article est d'analyser les activités de modélisation que nous offrent les représentations des liaisons chimiques, les modèles moléculaires et les modélisations basées sur un modèle théorique, comme la méthode de Hückel, introduite récemment dans les nouveaux programmes de classes préparatoires (BOEN, 1995b, 1996). En effet, si l'on revient aux programmes du second degré des lycées, on lit que « *l'enseignement de la chimie peut être l'occasion idéale de développer l'utilisation d'un modèle, d'en montrer ses limites, de le sophistiquer en fonction des besoins* ». L'introduction de la théorie de Hückel va tout à fait dans ce sens et semble être un aboutissement nécessaire de la démarche de modélisation qu'il convient d'adopter dans l'enseignement de la chimie.

Après avoir fait état des modèles de liaisons enseignés, nous discuterons de l'utilisation des modèles moléculaires et de leur impact dans le second degré. Ensuite, nous nous attacherons à montrer en quoi l'utilisation d'une théorie comme la méthode de Hückel permet de dépasser la simple représentation des liaisons dans les molécules, constituant ainsi une étape essentielle dans l'évolution de la démarche conceptuelle, au niveau de la modélisation de la liaison chimique.

## 2. REPRÉSENTATION DES LIAISONS CHIMIQUES

La première étape de modélisation concerne les liaisons chimiques, avant même la présentation de modèles moléculaires. En effet, dès la classe de quatrième, et en classe de seconde, on fait état de la représentation de Lewis des atomes, puis des molécules. Rappelons qu'il s'agit d'un modèle purement descriptif, dans lequel les électrons sont appariés, les paires ainsi constituées étant soit partagées entre les atomes, pour former des liaisons simples, doubles ou triples, suivant que le nombre de paires est respectivement égal à un, deux, ou trois, soit localisées sur l'atome, jouant ainsi le rôle de paires libres (figure 1).

Ce modèle descriptif s'affine en classe de terminale scientifique (S), où la méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) est présentée,

pour justifier la géométrie des molécules simples. En effet, cette méthode VSEPR permet d'attribuer à chaque paire d'électrons, telle que la définit la théorie de Lewis, une distribution électronique spatiale localisée entre les deux atomes s'il s'agit d'une liaison, ou à proximité immédiate de l'atome concerné, s'il s'agit d'une paire libre (figure 1). Autour de chaque atome, la géométrie est définie par le fait que les paires d'électrons subissent une répulsion mutuelle. Les directions des différentes distributions spatiales des paires d'électrons sont donc les plus éloignées possibles les unes des autres, induisant ainsi une topologie linéaire s'il y a deux paires, triangulaire pour trois paires, tétraédrique pour quatre paires, etc. Le modèle devient alors prédictif, puisqu'on peut, pour toute molécule dont on aura identifié les paires entourant chaque atome, prévoir une géométrie autour de chacun d'eux.

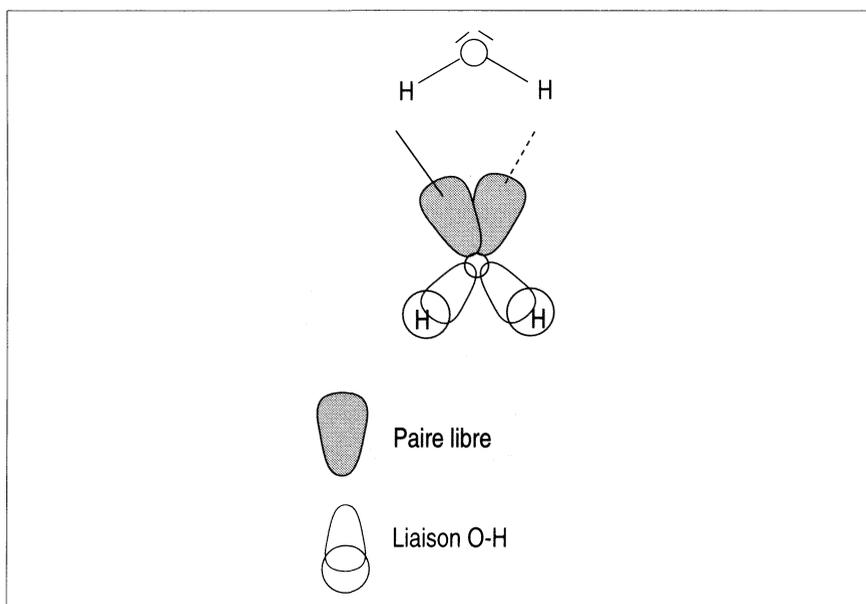


Figure 1 : Dans la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  les paires d'électrons (paires libres et liaisons) prennent des directions formant une topologie tétraédrique dont O est le centre. Les directions prises par les paires libres sont indiquées par des traits allant vers l'avant et vers l'arrière

En premier cycle universitaire (DEUG ou classes préparatoires aux grandes écoles), un autre modèle est présenté. Il s'agit du modèle des orbitales moléculaires, pour les molécules diatomiques. La différence conceptuelle est notable : alors que dans le modèle de Lewis (ou son extension sous la forme VSEPR), les électrons sont appariés et localisés, dans le modèle des orbitales moléculaires, les électrons sont considérés

comme indépendants les uns des autres (leur répulsion est prise en compte de façon moyenne, en considérant qu'ils font écran à la charge nucléaire), et il sont placés dans des orbitales qui s'étendent **sur l'ensemble de la molécule**. Cette délocalisation s'exprime, sur le plan formel, comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques des atomes constituant la molécule.

Notons que, dans la démarche qui anime cette présentation des liaisons, la notion de délocalisation est introduite, même avec le modèle de Lewis, au moyen de formes mésomères en « résonance », censées traduire le fait qu'il y a interaction entre les paires électroniques constituant le système  $\pi$  des molécules conjuguées (Granger, 1997). On voit ainsi que ce modèle de Lewis suggère un traitement différent suivant que les électrons appartiennent au système  $\sigma$  de la molécule, (ce système détermine le squelette moléculaire), ou au système  $\pi$ , lorsque celui-ci existe (figure 2).

Cette présentation de ces différents modèles est indispensable pour que les élèves acquièrent une première connaissance de la liaison chimique. Néanmoins, l'inconvénient majeur de la présentation qui en est faite, est d'être limitée, dans une large mesure, à une modélisation descriptive de la liaison chimique. Dans ce domaine, où la démarche expérimentale est difficile à aborder (on ne « voit » les molécules que par des techniques indirectes, largement basées sur la spectroscopie), il semble nécessaire que l'activité de modélisation, en tant que telle, soit beaucoup plus opérationnelle, comme le soulignent certains auteurs (Winther, 1993).

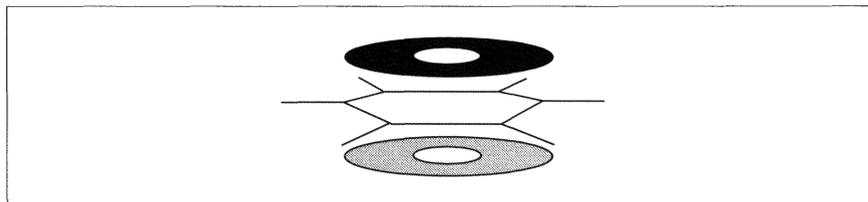


Figure 2 : Schéma représentant le squelette  $\sigma$  (traits pleins), et le nuage électronique  $\pi$  de la molécule de benzène

### 3. CONCEPTUALISATION DES LIAISONS CHIMIQUES À PARTIR DES MODÈLES MOLÉCULAIRES

Avant de développer l'intérêt que présente, pour la modélisation, l'utilisation de la théorie de Hückel, il nous faut revenir aux modèles moléculaires.

Les modèles moléculaires sont souvent présentés comme donnant la forme et l'extension spatiale des molécules. Cette conception est très générale puisqu'elle est utilisée dans le grand public pour illustrer ce qu'est une molécule. Notons que les manuels des classes de lycée sont plus éclectiques, puisqu'ils utilisent des photographies de modèles moléculaires pour illustrer les molécules au programme, et qu'ils montrent aussi des représentations (en général sur l'écran d'un ordinateur comme dans Dahringer et al., 1993) adoptant des conventions différentes, par exemple des visualisations de la densité électronique (Bouland et al., 1993).

Rappelons les caractéristiques de ces modèles moléculaires utilisés dans l'enseignement du second degré. Tout d'abord, ces modèles sont basés sur une conception de la molécule (Paolini, 1985) dans laquelle les atomes gardent leur identité (ce qui peut paraître évident, puisque ce sont les noyaux qui les définissent), et possèdent des caractéristiques **invariantes** d'une molécule à une autre, comme la taille avec laquelle ils sont représentés.

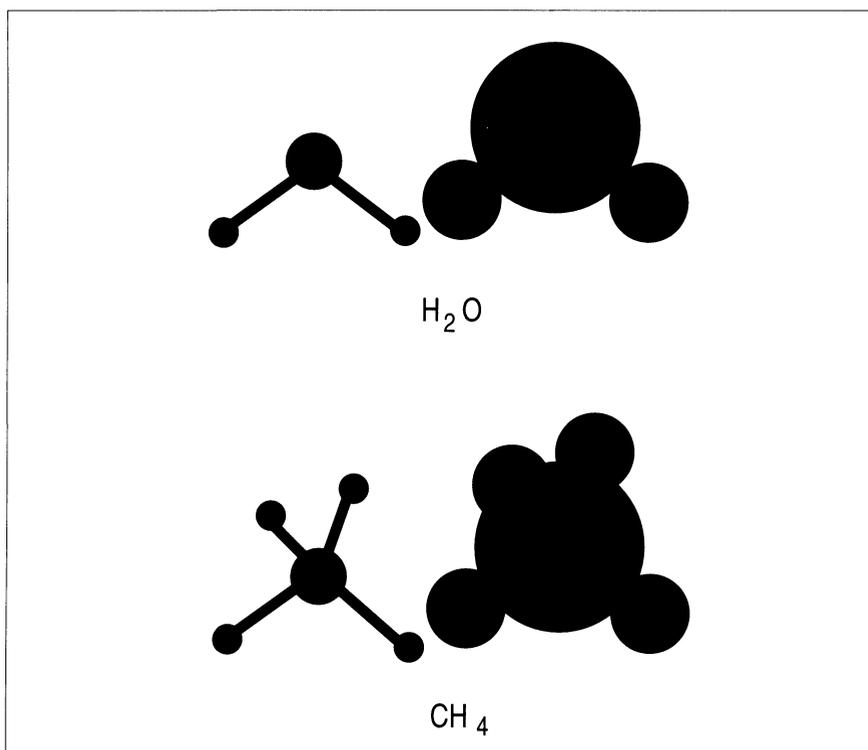


Figure 3 : Modèles éclatés et compacts de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CH}_4$

Il existe deux types de modèles (Nuffield Chemistry, 1967) : les modèles éclatés et les modèles compacts (figure 3). Par convention, chaque atome possède une taille caractéristique du rayon de son nuage électronique. Le rayon choisi est généralement celui de Van der Waals. Le modèle compact est le plus représentatif de la taille de la molécule, puisqu'il utilise une échelle identique pour le rayon atomique et pour la distance entre les noyaux. La conséquence en est que les nuages atomiques s'interpénètrent dans le modèle compact, mettant ainsi en évidence la différence entre le rayon de Van der Waals et le rayon covalent. Le modèle éclaté adopte une convention hybride entre une représentation du squelette moléculaire et une visualisation du nuage électronique. Les directions et les longueurs des liaisons sont matérialisées par des tiges, simples, doubles ou triples suivant leur nature, et les atomes ont la forme d'une sphère dont le rayon rappelle qu'ils sont entourés d'un nuage électronique. Ce modèle est celui qui permet le mieux de visualiser la géométrie de la molécule dans la mesure où la direction des liaisons est explicite (Durupthy, 1995). C'est le modèle que l'on rencontre le plus souvent.

Ces modèles moléculaires ont fait l'objet d'enquêtes très détaillées auprès des élèves (Besson & Davous, 1991) et des professeurs (Boilevin et al., 1996), et nous renvoyons le lecteur à ces publications pour une discussion approfondie. Deux points méritent néanmoins d'être soulignés. Premièrement, ces enquêtes font très nettement ressortir le fait que les conventions d'utilisation de ces modèles sont souvent peu développées et font, la plupart du temps, l'objet d'une simple présentation orale auprès des élèves. La notion de modélisation est pratiquement absente de cette présentation. On retrouve d'ailleurs, dans une large mesure, ce type d'approche dans les ouvrages du second degré où, à quelques exceptions près (par exemple, dans Durandau et al., 1993 et Tomasino & Lorrin, 1993, les modèles moléculaires donnent lieu à une fiche spécifique), les modèles sont présentés sans explication, considérés comme allant de soi. Deuxièmement, les modèles moléculaires sont considérés comme des « maquettes » de molécules. Ils sont perçus comme une reproduction de la molécule, à une échelle agrandie. Pourtant, l'utilisation de conventions de représentation, associées aux propriétés que le modèle moléculaire exclut, comme par exemple le vide intramoléculaire, ou la distribution continue de densité électronique, devraient militer très nettement en faveur du statut de modèle, et non de maquette.

La différence est importante, et nous voudrions la souligner en mettant en évidence trois critiques fondamentales quant à la perception qu'ont les élèves des modèles moléculaires :

– les atomes sont matérialisés par une sphère, ce qui définit leur rayon. En fait, il faudrait parler en termes de densité électronique, ou plus simplement

d'extension du nuage électronique, avec une convention fixant la surface frontière entourant l'atome et à l'extérieur de laquelle les électrons ont une probabilité quasi nulle de se trouver ;

– une confusion courante existe entre la représentation de la molécule et la modélisation des liaisons : dans le modèle éclaté, les tiges reliant les atomes acquièrent une réalité intrinsèque, alors qu'elles correspondent à la densité électronique entre les atomes. De plus, l'utilisation de tiges simples doubles ou triples induit un mélange avec l'écriture d'une formule développée, basée sur la théorie de Lewis ;

– une autre confusion est liée aux conventions de représentation des atomes par une couleur et une taille qui les différencient dans le modèle, alors que la densité électronique n'est pas de nature différente suivant l'élément chimique considéré.

En conclusion de cette discussion sur les modèles moléculaires, il nous semble essentiel de faire ressortir les implications de l'utilisation des modèles quant à la conception de la liaison chimique. Ces modèles moléculaires devraient donc faire l'objet d'une véritable activité de modélisation, dans le cadre de la construction de molécules, et non d'une simple reproduction, à une échelle macroscopique, des molécules étudiées.

#### **4. VERS UN MODÈLE OPÉRATIONNEL : LA THÉORIE DE HÜCKEL**

La théorie de Hückel, abordée depuis plusieurs années dans certains premiers cycles des universités (Jean & Volatron, 1994), vient de faire, à l'occasion des nouveaux programmes, son entrée dans les classes préparatoires. Nous profitons de cette occasion, qui constitue un « petit événement », pour souligner tout l'intérêt que présente cette théorie quant à la modélisation des liaisons. Comme on l'a vu précédemment, il semble important, en chimie, de faire, de l'activité de modélisation, une activité à part entière, en particulier dans le domaine des liaisons chimiques où la conceptualisation est essentielle.

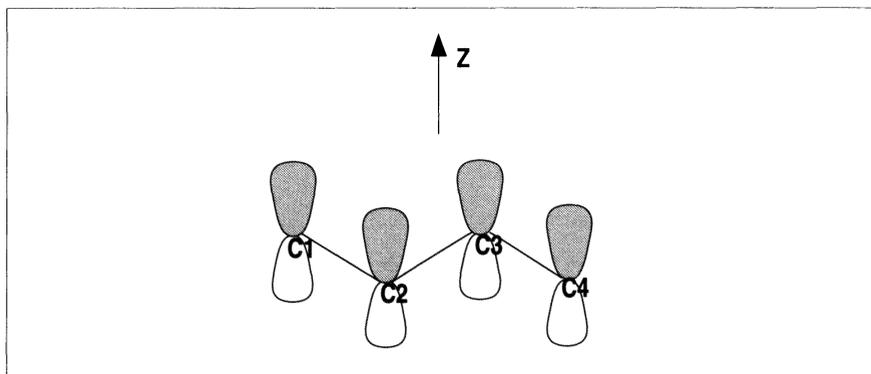


Figure 4 : Orbitales  $2p_z$  du butadiène

La théorie de Hückel repose sur une conception de la structure électronique des molécules conjuguées dans laquelle le système  $\sigma$  et le système  $\pi$  sont indépendants. Ceci est réalisé si l'on considère uniquement des molécules planes (Coulson, 1952). La théorie de Hückel traite le système  $\pi$  par la méthode des orbitales moléculaires, dans laquelle sont données les orbitales atomiques  $2p_z$  servant de base à la combinaison linéaire (figure 4), l'énergie  $\alpha$  de ces orbitales  $2p_z$ , et l'énergie d'interaction  $\beta$  entre orbitales  $2p_z$  adjacentes. Le problème est ensuite résolu de manière formelle : en mécanique quantique, on peut montrer que les orbitales moléculaires et leurs niveaux d'énergie sont les fonctions propres et les valeurs propres de l'hamiltonien qui représente l'énergie. Ce dernier a la forme d'une matrice, écrite dans la base des orbitales atomiques  $2p_z$ , dont les éléments diagonaux sont les énergies  $\alpha$  des différentes orbitales atomiques, et dont les éléments non diagonaux sont les énergies d'interaction  $b$  entre les orbitales atomiques. Cet aspect formel ne pose aucun problème aux étudiants, puisqu'il constitue une partie importante de leur cours de mathématiques (Basili & Peskine, 1995). Lorsque les orbitales moléculaires et leurs énergies sont déterminées, il est très simple d'obtenir la configuration électronique du système  $\pi$  de la molécule, en remplissant les orbitales selon les mêmes règles que celles qui sont utilisées pour l'atome isolé (figure 5). Cette théorie permet alors d'obtenir une représentation fine de la distribution de la densité électronique (Rivail, 1994), qu'il convient de comparer aux représentations de type Lewis. Ceci est possible en évaluant les charges portées par les atomes et l'indice de liaison entre deux atomes. Enfin, cette méthodologie permet de prédire certaines propriétés de la molécule, relative à sa géométrie (longueurs de liaison) et à sa réactivité (vue comme l'interaction entre les orbitales de deux fragments moléculaires).

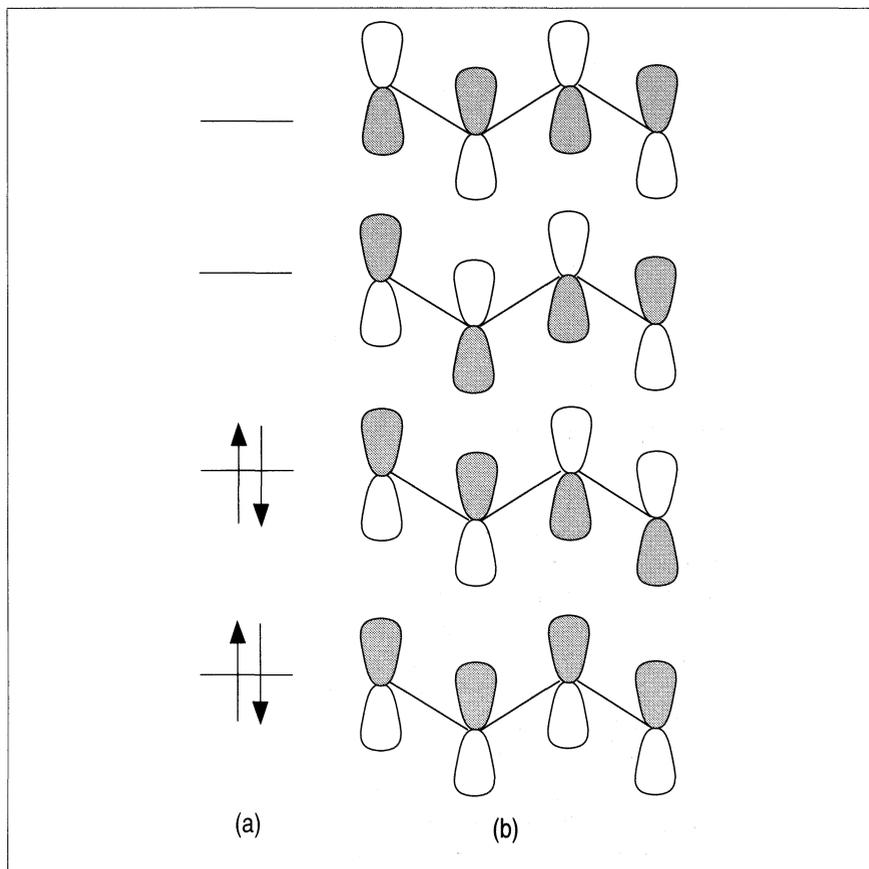


Figure 5 : **Configuration électronique du système  $\pi$  du butadiène** : (a) les niveaux d'énergie et leur remplissage ; (b) les orbitales moléculaires correspondantes

Ainsi, la mise en œuvre de la méthode de Hückel répond à trois critères qui en font une technique de modélisation opérationnelle :

- le modèle est élaboré sur la base des énergies des orbitales et de leurs interactions réciproques ;
- la résolution formelle conduit à une représentation de la distribution électronique sous forme d'orbitales moléculaires ;
- on peut tirer du modèle des propriétés physiques caractéristiques de la molécule.

## 4.1. Du modèle savant au modèle enseigné

Revenons sur l'introduction de la méthode de Hückel, dans le but de la comparer aux techniques évoluées de détermination de la structure électronique des molécules. Il est clair que ce modèle, basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger, reste particulièrement simple. Par rapport aux calculs que l'on rencontre maintenant de façon courante dans les laboratoires de recherche (Rivail, 1994), de nombreuses approximations ont été faites :

- la répulsion électrostatique entre les électrons a été négligée : cette prise en compte impliquerait tout d'abord des calculs itératifs [méthode SCF (Self-Consistent Field), du champ autocohérent] puisque l'énergie d'un électron placé dans une orbitale nécessite la connaissance de la distribution spatiale associée aux autres orbitales (Ducasse et al., 1985), et également une description correcte des interactions de répulsion, qui, lorsque l'on maintient une description orbitalaire, se manifestent de façon relativement complexe, par des termes coulombiens, d'échange et de corrélation ;

- la base d'orbitales atomiques choisie est particulièrement restreinte. Dans les calculs plus poussés on utilise couramment des bases comprenant plusieurs fonctions orbitales (par exemple des fonctions gaussiennes) pour représenter chacune des orbitales du système. En outre, dans la méthode de Hückel, la base d'orbitales  $2p_z$  choisie est considérée comme orthogonale, les termes de recouvrement entre orbitales adjacentes étant supposés nuls. Ce dernier point est un artifice purement technique, car la formation d'une liaison est liée, de manière essentielle, à l'interpénétration des orbitales atomiques ;

- aucune variation de géométrie, rendant la molécule non plane, n'est envisageable. Les seules variations de géométrie considérées de manière courante pour ce type de technique sont des variations de longueurs de liaison.

Néanmoins, la méthode de Hückel garde certaines spécificités des calculs relatifs aux orbitales constituant les liaisons chimiques. Tout d'abord, il est possible d'effectuer des calculs de type prédictif. Donnons deux exemples.

### ***Premier exemple : les longueurs de liaison***

La théorie de Hückel permet de prévoir les indices de liaison du butadiène : 0,89 et 0,45 respectivement pour les liaisons C1–C2 (ou C3–C4) et C2–C3, pouvant être reliés, au moyen d'une formule phénoménologique, aux longueurs de liaison : 1,357 Å (valeur expérimentale 1,337 Å) et 1,437 Å (valeur expérimentale 1,483 Å) (Anh, 1994).

## Deuxième exemple : les réactions chimiques

La base de la compréhension et de la prévision des réactions chimiques faisant intervenir le système  $\pi$  des molécules conjuguées est la notion d'orbitales frontières (BOEN, 1995 b, 1996). Il s'agit de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital), qui peut intervenir dans une réaction en tant que donneur d'électrons, et de l'orbitale la plus basse vacante (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), qui, puisqu'elle est vide, peut recevoir des électrons. La forme de ces orbitales HOMO et LUMO, en particulier leur répartition sur les différents atomes de la molécule, ainsi que leur position énergétique sont les éléments dominant la réactivité de ce type de molécule. Par exemple (Anh, 1994), la théorie de Hückel permet de prévoir que l'attaque de la liaison carbonyle C=O par un nucléophile s'effectue sur l'atome de carbone, avec un angle d'attaque d'environ  $105^\circ$  par rapport au plan de la molécule contenant la fonction carbonyle (figure 6).

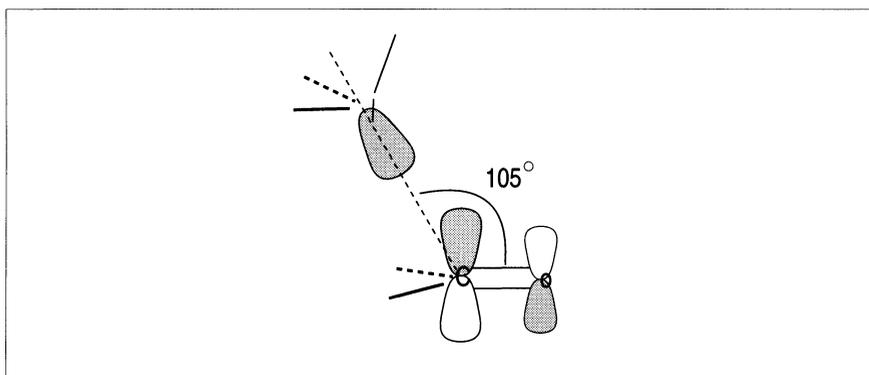


Figure 6 : **Attaque nucléophile de la liaison C=O lors de la réaction d'addition d'un nucléophile (ici, une amine).** La formation de la liaison N-C se fait à environ  $105^\circ$ , pour optimiser les interactions liantes entre les orbitales de N et de C, et antiliantes entre les orbitales de N et de O (d'après Anh, 1995)

En conclusion, cette technique, telle qu'elle doit être enseignée, est donc mise en valeur en tant qu'outil prédictif.

## 4.2. Technique de modélisation

Comment l'étudiant peut-il utiliser cet outil ?

Bien sûr, on conçoit facilement que cette méthode puisse s'appliquer à un grand nombre de molécules, d'autant plus qu'il est facile de tenir

compte d'atomes autres que le carbone, dont l'électronégativité est prise en compte en donnant une valeur particulière à l'énergie  $\alpha$  de l'orbitale  $2p_z$ . Certains ouvrages proposent d'ailleurs un très grand nombre de résultats de calculs et d'applications (Anh, 1995).

En outre, l'étudiant peut facilement se poser ses propres problèmes : par exemple, « *Que se passe-t-il au niveau de l'énergie de l'orbitale HOMO, si j'ajoute sur la chaîne carbonée un substituant susceptible de donner des électrons ?* » ou « *Faut-il ajouter un substituant plus électronégatif pour déstabiliser les électrons placés dans l'orbitale HOMO ?* ». La réponse à ces questions permet de prédire la réactivité de molécules substituées, par rapport à celles d'une molécule conjuguée non substituée. Il est également possible d'aborder des problèmes où la structure électronique joue un rôle déterminant, comme la spectroscopie des molécules colorées (Bahnick, 1994). Ainsi, on a affaire à une véritable activité de modélisation, ce que ne permettait pas une technique comme la méthode VSEPR, dont le caractère opérationnel est très limité.

De plus, si l'on a pris soin de bien expliquer en quoi cette théorie de Hückel est un modèle et quelles sont les hypothèses qui en constituent la base, il devient très facile de dépasser ce modèle, en proposant d'autres hypothèses. L'une des théories dérivées de la théorie de Hückel, appelée méthode de Hückel étendue (ou EHT, Extended Hückel Technique), est abordée dans certains ouvrages de premier cycle universitaire (Jean & Volatron, 1994). La méthode EHT est un prolongement naturel de la théorie de Hückel, car elle permet l'application des mêmes concepts (configuration orbitalaire, notion d'orbitales frontières) à la description de la totalité de la structure électronique (système  $\sigma$  comme système  $\pi$ ) de n'importe quelle molécule, alors que la théorie de Hückel est strictement limitée à l'étude du système  $\pi$  des molécules conjuguées. Cette technique a été à l'origine de nombreux travaux dans le domaine de la chimie orbitalaire (Eisenstein, 1996).

## 5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Nous avons défendu l'idée que la théorie de Hückel, étudiée en premier cycle universitaire, en particulier dans les classes préparatoires où son introduction vient d'avoir lieu à la faveur d'un changement de programme, est un modèle opérationnel et prédictif, permettant donc une activité de modélisation des liaisons chimiques. Nous pensons qu'il est important de bien faire ressortir le lien entre ce type de théorie, les autres modèles de liaisons que sont la représentation des distributions électroniques (méthode de Lewis, méthode VSEPR et méthode des orbitales moléculaires), et l'utilisation de modèles moléculaires.

Une des motivations importantes de l'enseignement de modèles opérationnels de la liaison chimique est la parution récente de logiciels permettant, de façon relativement simple, de déterminer la structure électronique des molécules au moyen de calculs poussés (Suidan et al., 1995). Ces auteurs donnent un exemple intéressant, puisqu'il s'agit de s'appuyer sur des calculs réalisés sur un ordinateur de type PC à l'aide du logiciel Gaussian 92, pour apporter une vision critique de la représentation habituelle de Lewis de certaines molécules (ion sulfate, ion phosphate, etc.) La démarche de modélisation que suppose ce type d'étude est de même nature que celle que permet l'utilisation de la méthode de Hückel, tout en autorisant une analyse beaucoup plus fiable des propriétés structurales des molécules. D'autre part, la méthode de Hückel permet également d'introduire, sur une base théorique dont le formalisme est relativement simple, la notion de densité électronique, dont l'utilisation est croissante dans l'enseignement (Shusterman & Shusterman, 1997).

Nous voudrions également profiter de cette occasion pour rappeler à quel point nous sommes convaincu de l'importance de l'attitude critique de l'enseignant vis-à-vis des concepts et des modèles introduits. Malgré la déclaration d'intentions du préambule au programme du second degré, nous ne sommes pas toujours sûr que l'utilisation de modèles ressorte clairement de l'enseignement proposé en chimie. En physique, par contre, la notion de modèle nous semble mieux mise en évidence dans les programmes. Par exemple, dans le programme de physique des classes de terminale S (BOEN, 1995a), on trouve les thématiques «*Systèmes oscillants [...] modèles*» ou «*Lumière, modèle ondulatoire*», qui font explicitement appel à la notion de modèle. Enfin, l'étude de la structure électronique des molécules est l'occasion de rappeler qu'en chimie la représentation des molécules reste un problème difficile pour les élèves, car plusieurs modèles sont nécessaires pour introduire le concept de liaison chimique.

## BIBLIOGRAPHIE

- ANH N. T. (1994). *Introduction à la chimie moléculaire*. Paris, Ellipses.
- ANH N. T. (1995). *Orbitales frontières. Manuel pratique*. Paris, InterÉditions / CNRS Éditions.
- BAHNICK D. A. (1994). Use of Hückel molecular orbital theory in interpreting the visible spectra of polymethine dyes. *Journal of Chemical Education*, vol. 71, n° 2, pp. 171-173.
- BASILI B. & PESKINE C. (1995). *Algèbre*. Paris, Diderot Éditeur, Arts et Sciences.
- BESSION M.-A. & DAVOUS D. (1991). Modèle moléculaire ou maquette de molécule ? *Bulletin de l'Union des Physiciens*, vol. 85, n° 736, pp. 1107-1126.
- BOEN (1992). Programmes de physique et de chimie de la classe de seconde générale et technologique. *Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale*, hors série du 24/9/92, tome I. Paris, Ministère de l'Éducation Nationale.

- BOEN (1995a). Programmes de physique et de chimie de la classe de terminale S. *Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale*, spécial n° 3 du 16/2/95. Paris, Ministère de l'Éducation Nationale.
- BOEN (1995b) Organisation et programmes des classes préparatoires aux grandes écoles. *Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale*, hors série du 24/7/95, vol. 1, n° 1. Paris, Ministère de l'Éducation Nationale.
- BOEN (1996) Organisation et programmes des classes préparatoires aux grandes écoles. *Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale*, hors série du 18/7/96, vol. 5, n° 3. Paris, Ministère de l'Éducation Nationale.
- BOILEVIN J.-M., DAVOUS D. & THIBAUT J. (1996). Modèles moléculaires et nouveaux programmes au lycée. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, vol. 90, n° 786, pp.1289-1306.
- BOULAND A. et al. (1993). In J.-P. Lecardonnel & B. Proust (Éds), *Physique Chimie 2<sup>de</sup>*. Paris, Bordas.
- COULSON C.A. (1952). *Valence*. Oxford, Oxford University Press.
- DAHRINGER F. et al. (1993). In R. Gentric (Éd.). *Physique Chimie 2<sup>de</sup>*. Paris, Hatier.
- DUCASSE A., LALANNE J.-R., LALANNE P. & RAYEZ J.-C. (1985). Concepts modernes sur la structure électronique des molécules et la liaison chimique. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, vol. 80, n° 678, pp. 129-220.
- DURANDEAU J.-P. et al. (1993). *Physique Chimie 2<sup>de</sup>*. Paris, Hachette.
- DURUPHTY A., CASALOT A., JAUBERT A. & MESNIL C. (1995). *Chimie I (1<sup>ère</sup> année PCSI)*. Paris, Hachette.
- EISENSTEIN O. (1996). La méthode de Hückel étendue. Comment s'en servir à bon escient. *L'Actualité Chimique*, n° 7, pp. 5-9.
- GRANGER P. (1997). *Panorama des liaisons chimiques*. Paris, Masson.
- JEAN Y. & VOLATRON F. (1994). *Structure électronique des molécules. Volume 2 : géométrie, réactivité et méthode de Hückel*. Paris, Édiscience International.
- NUFFIELD CHEMISTRY (1967). *Handbook for teachers*. Londres, The Nuffield Foundation/ Longmans Penguin Books, chapitre 14, pp. 202-233.
- PAOLINI L. (1985). La représentation des molécules en chimie : une image de la réalité ou la réalité d'une image ? *L'Actualité Chimique*, n° 5, pp. 47-52.
- RIVAIL J.-L. (1994). *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2<sup>e</sup> édition. Paris, InterÉditions / CNRS Éditions.
- SHUSTERMAN G.P. & SHUSTERMAN A.J., (1997). Teaching Chemistry with Electron Density Models. *Journal of Chemical Education*, vol. 74, n° 7, pp. 771-776.
- SUIDAN L., BADENHOOP J.K., GLENDENING E.D. & WEINHOLD F. (1995). Common textbook and teaching misrepresentations of Lewis structures. *Journal of Chemical Education*, vol. 72, n° 7, pp. 583-586.
- TOMASINO A. & LORRIN C. (1993). *Physique Chimie 2<sup>de</sup>*. Paris, Nathan.
- WINTHER J. (1993). Activités de modélisation dans l'enseignement des sciences physiques. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, vol. 87, n° 755, pp. 841-863.